

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-213655

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl. F16L 11/04
B32B 1/08
B32B 27/36
C08G 63/02
C08L 67/00

(21)Application number : 2001-011517

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.2001

(72)Inventor : MOROHOSHI KATSUMI
KUMAGAI HIROSHI
ENOMOTO TETSUYA

(54) RESIN TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin tube which is low in permeability of a usual gasoline as well as an alcohol contained fuel, having highly sufficient adhesiveness between a barrier layer (a permeability shutoff layer) and a protecting layer (a coating layer for the permeability shutoff layer), facilitating the reuse of end materials and having low cost material construction.

SOLUTION: The resin tube comprises laminated tubular resin layers, at least one of the layers being formed mainly of a PBT, PBN, PET or PEN resin and the others being formed mainly of PBT copolymers. The PBT copolymer is made to contain an acid component and a glycol component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-213655

(P2002-213655A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
F 1 6 L 11/04		F 1 6 L 11/04	3 H 1 1 1
B 3 2 B 1/08		B 3 2 B 1/08	B 4 F 1 0 0
	27/36		4 J 0 0 2
C 0 8 G 63/02		C 0 8 G 63/02	4 J 0 2 9
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-11517(P2001-11517)

(22) 出願日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 諸星 勝己

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 熊谷 宏

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂製チューブ

(57) 【要約】

【課題】 通常のガソリンの他に含アルコール燃料に対しても低い透過性を有し、バリア層（透過遮断層）と保護層（透過遮断層を被覆する層）との接着性が十分高く、端材等の再利用が容易で安価な材料構成である樹脂製チューブを提供すること。

【解決手段】 管状の樹脂層を積層して成り、少なくとも一層の主成分がPBT、PBN、PET又はPENなどの樹脂であり、上記層以外の層の主成分がPBT共重合体である樹脂製チューブとする。PBT共重合体に酸成分及びグリコール成分を含ませる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 管状の樹脂層を積層して成る樹脂製チューブであって、
該チューブを構成する少なくとも一層の主成分がPBT、PBN、PET及びPENから成る群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であり、上記層以外の層の主成分がPBT共重合体であることを特徴とする樹脂製チューブ。

【請求項2】 上記PBT共重合体に更にPBT及び／又はPBNを含むことを特徴とする請求項1記載の樹脂製チューブ。

【請求項3】 上記PBT共重合体が、PBTをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとして成るポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマーであることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂製チューブ。

【請求項4】 上記ポリエーテルがポリテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項3記載の樹脂製チューブ。

【請求項5】 上記PBT共重合体が、PBTをハードセグメントとし、ポリエステルをソフトセグメントとして成るポリエステル・エステルブロック共重合体エラストマーであることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂製チューブ。

【請求項6】 上記ポリエステルがポリカプロラクトンであることを特徴とする請求項5記載の樹脂製チューブ。

【請求項7】 上記PBT共重合体が酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体とを含み、グリコール成分として1, 4-ブタンジオールを含む共重合ポリエステルを主たる構成成分として成ることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂製チューブ。

【請求項8】 上記酸成分として、上記水素添加ダイマー酸の共重合組成を3～30モル%の割合で含むことを特徴とする請求項7記載の樹脂製チューブ。

【請求項9】 上記PBT共重合体の層厚が、全層厚に対して40～90%の割合であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1つの項に記載の樹脂製チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂製チューブに係り、更に詳細には、ポリエステル樹脂を積層して成り、軽量性、防錆性、高温雰囲気中での優れた耐層間剥離性及び高い燃料バリアー性（燃料不透過性）を有するとともに、再利用も容易である樹脂製チューブに関するものである。また、本発明の樹脂製チューブは、代表的には自動車の燃料系配管用のチューブとして好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来から、フィードチューブ、リターンチューブ、エバポホース及びフィルターホース等の自動車の燃料系配管には、金属製、ゴム製、樹脂製又はこれらの内の2種乃至3種を混成した配管構造が使用されている。特に最近では、これまで主流であった金属製のものに替わって、錆の発生が無いこと、軽量化が可能であること、更にコスト的に有利であることなどから、樹脂製のものに切り換わりつつある。しかしながら、一般に樹脂製のものは、金属製のものに比べて、耐燃料透過性に劣るという欠点があり、今後益々厳しくなると予想される燃料蒸散規制に対しては、いっそう透過を抑えることが強く要求されている。

【0003】樹脂製の配管等の耐燃料透過性を向上させることを目的とした開発は種々報告されてはいるものの、含アルコール燃料に対しても透過性が低く、しかも材料及び製造の面で現実的となる安価な構成は報告されていない。例えば、特開平5-164273号公報等には、内層（バリア層）にフッ素樹脂（エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体）を用い、中間層に接着層を設置し、外層にポリアミド12を用いた構成が提案されている。しかし、この場合、フッ素系樹脂自体が高価であること、更にフッ素系樹脂と外層たるポリアミド12とを接着するための接着層が高価であるという問題がある。

【0004】これに対し、材料コストを抑制するべく、フッ素樹脂を含む層の薄肉化が検討されるが、十分な耐圧を確保することができないため、十分な薄肉化は困難となりコスト削減は達成され得ない。また、更に強い接着性を得るため、内層たるフッ素樹脂を押し出し成形して、その表面にナトリウム-アンモニア錯体を含む化学処理液を適用して、活性基を導入する表面処理などをする場合は、製造工程が極めて複雑になるとともに、更にコストを上昇させてしまう。

【0005】一方、特開平11-156970号公報及び特開平10-230556号公報には、バリア層にポリフェニレンサルファイド（PPS）を適用した構成が提案されている。しかし、この場合においても、接着層を設ける必要があること、PPS層及び接着層が高価であることが問題であり、上述のフッ素系樹脂と同様に現実的なコストレベルとなる組合せとはなり難い。これらの問題は、いずれの場合においてもバリア層と保護層（外層）を異種の材料にしたことが原因である。即ち、異種材料を組合せた場合においては、そのままでは強い接着性が得られないため接着層が必要となり、少なくとも3層構造が要求され、また、接着層自体が高価であることから配管（積層チューブ）が必然的に高価になるという欠点を持つのである。

【0006】また、特開平10-30764号公報及び特開2000-55248号公報には、接着層を設けず

50 ブラズマ等の表面処理によってバリア層（内層）と保護

層（外層）を接着させる方法が提案されている。しかし、製造工程が煩雑になり、上記問題の根本的な解決策とはなり難い。また、このような異種材料による組合せでは、工程内で端材を再利用することが極めて困難であり、この点も大きな問題となっている。

【0007】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、通常のカソリンの他に含アルコール燃料に対しても低い透過性を有し、バリア層（透過遮断層）と保護層（透過遮断層を被覆する層）との接着性が十分高く、端材等の再利用が容易で安価な材料構成である樹脂製チューブを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、所定のポリエステルを用いた積層構造とすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明の樹脂製チューブは、管状の樹脂層を積層して成る樹脂製チューブであって、該チューブを構成する少なくとも一層の主成分がPBT、PBN、PET及びPENから成る群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であり、上記層以外の層の主成分がPBT共重合体であることを特徴とする。

【0010】また、本発明の樹脂製チューブの好適形態は、上記PBT共重合体が、PBTをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとして成るポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマーであることを特徴とする。

【0011】更に、本発明の樹脂製チューブの他の好適形態は、上記PBT共重合体が、PBTをハードセグメントとし、ポリエステルのソフトセグメントとして成るポリエステル・エステルブロック共重合体エラストマーであることを特徴とする。

【0012】更にまた、本発明の樹脂製チューブの更に他の好適形態は、上記PBT共重合体が酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体とを含み、グリコール成分として1,4-ブタンジオールを含む共重合ポリエステルを主たる構成成分として成ることを特徴とする。

【0013】また、本発明の樹脂製チューブの他の好適形態は、上記PBT共重合体の層厚が、全層厚に対して40～90%の割合であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の樹脂製チューブについて、詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率を示す。

【0015】上述の如く、本発明の樹脂製チューブは、管状の樹脂層を積層して成り、少なくとも一層がポリブチレンテレフタレート（PBT）共重合体を主成分とし

て成り、上記層以外の少なくとも1つの層がポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリエチレンナフタレート（PEN）、及びこれらの任意の組合せに係る樹脂を主成分として成る。上記PBT共重合体を主成分として成る層は含アルコール燃料の透過性が低く、透過遮断層としての機能を有する（以下、この層を「透過遮断層」と称す）。また、上記PBT、PBN、PET又はPEN及びこれらの任意の組合せに係る樹脂を主成分として成る層は透過遮断層を被覆・保護する被覆層としての機能を有する（以下、この層を「被覆層」と称す）。具体的には、図1に示すように、燃料等の流通し得る中空部分を中央に有する透過遮断層2aの外周に被覆層3aを被覆して成る樹脂製チューブ1Aが例示できる。また、図2に示すように、上記樹脂製チューブ1Aと同様の構成を有するチューブの内周に被覆層3bを被覆して樹脂製チューブ1Bとすることもできる。更に、図3に示すように、上記樹脂製チューブ1Aと同様の構成を有するチューブの内周に透過遮断層2dとは異なる透過遮断層2cを被覆して樹脂製チューブ1Cとすることもできる。なお、樹脂製チューブは、図1～3に示すような二層又は三層構造に限定されず、更に複数の透過遮断層や被覆層を積層して成るものであっても良いことは言うまでもない。

【0016】ここで、上記透過遮断層の主成分としてPBT、PBN、PET又はPEN、及びこれらの任意の混合物を含むことにより、通常のカソリン燃料の他、エタノールやメタノールなどのアルコールを含む混合燃料を管内に流通させても、優れた耐透過性を有する樹脂製チューブとなる。また、透過遮断層が燃料に接する場合、被覆層が燃料に接する場合のいずれにおいても、ポリエステルの基本骨格とすることから、燃料中にアミン系の清浄剤が添加されていても、該添加剤による劣化は極めて小さく、更にサワーガソリン（劣化ガソリン）に対しても極めて優れた耐性を有する。更に、上記透過遮断層及び被覆層のいずれにおいても、金属等とのシール性が著しく向上するので、従来から用いられているフッ素系樹脂と同様に、チューブに継手や金具の部品を挿入しても滑りにくい。なお、燃料等の耐透過性は、上記4つの樹脂中ではPBN及びPETが若干優れるため、コストに問題がないときはこれらを用いることがより好ましい。

【0017】更に、上記透過遮断層には、ポリ1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（PCT）や液晶ポリエステルなどのホモポリエステル樹脂及び／又はc o o P（ET/CT）のようなヘキサン環を有する共重合ポリエステルの混合することができ、この場合は更に耐透過性を向上できる。更にまた、上記透過遮断層材料との非相溶性が逸脱しない限り、ポリアミド6やポリアミド66などのポリアミド樹脂類、及びビスフェ

ノールAポリカーボネートなどのポリカーボネート樹脂類との混合も可能であり、この場合は更に安価な材料構成とすることができる。なお、上記透過遮断層材料と非相溶性であるポリプロピレンやポリスチレンなどであっても、エポキシ基導入、マレイン酸変性等の処方を施してあれば、上記のポリアミド樹脂類などと同様に、混合も可能であり、この場合も更に安価な材料構成とすることができる。

【0018】また、上記被覆層の主成分がポリブチレンテレフタレート（PBT）共重合体であることより、上述の透過遮断層との積層部に高い混和性が発現され、また共押出しのみでも十分な接着性を有し、高温雰囲気下でも優れた耐層間剥離性が確保される。更に、上記透過遮断層との間に接着層を必要としないため、極めて安価に樹脂製チューブを得ることができる。更にまた、該PBT共重合体とともにPBT及び／又はPETを混合することができ、このときは上述の耐層間剥離性がより向上するので有効である。

【0019】また、かかるPBT共重合体は、優れた柔軟性を有し、上記透過遮断層を保護（損傷の防止など）する被覆層として有効に機能し得る。更に、柔軟性を有するので、例えば、本樹脂製チューブを燃料チューブとして車両等へ取付けるときなどには、屈曲させて容易に配置することができる。このとき、被覆層は、少量であるが燃料に接する可能性があるため、被覆層が燃料に対する耐性を有していることが望ましい。上記PBT共重合体は基本骨格にPBTを有することから、被覆層として要求される柔軟性を有するとともに、かかる耐性をも有する。なお、PBTは低いガラス転移点（約20℃）を有するため、PBT共重合体も低いガラス転移点を得ることが容易であり、車両等で要求される-40℃の低温時においても優れた柔軟性を有し得る。また、上記被覆層の柔軟性は、常温での曲げ弾性率で1.5GPa以下であることが望ましく、特に外径φ8mm、肉厚1mm程度の樹脂製チューブでは1.0GPa以下であることが望ましい。

【0020】また、該PBT共重合体における上記セグメントは、ブロック型（ブロック型PBT共重合体）及びランダム型（ランダム型PBT共重合体）のどちらで構成されてもよい。

【0021】上記PBT共重合体がブロック型であるときは、市場での入手性及び低温時の柔軟性などの面から、ハードセグメントをPBT、ソフトセグメントをポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のポリエーテル、エチレンアジベート、ブチレンアジベート等のアジピン酸エステル、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン及び脂肪族ポリカーボネート等のポリエステルなどとすることができる。代表的には、低温から高温までの物性の安定性、加工性及びしなやかさの面から、PBTをハードセグメントとし、ポリ

エーテルをソフトセグメントとして成るポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマーを用いることが好ましい。また、上記ポリエーテルはポリテトラメチレングリコールであることがより好ましい。また、同様の理由から、PBTをハードセグメントとし、ポリエステルをソフトセグメントとして成るポリエステル・エステル共重合体エラストマーを用いることが好ましい。また、上記ポリエステルはポリカプロラクトンであることがより好ましい。

10 【0022】一方、上記PBT共重合体がランダム型であるときは、ブロック型に比べて、重合工程の1つを省略でき、より安価な材料構成とすることができる。代表的には、上記ジカルボン酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体、水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体、並びにこれらの任意の組合せに係るものを含み、上記グリコール成分として1,4-ブタンジオールを含むPBT共重合体であることが好ましい。なお、1,4-ブタンジオールは、分子量を向上させる面から70モル%以上使用することが望ましい。

20 【0023】また、上記エステル形成性誘導体としてはテレフタル酸ジメチル等を例示できる。更に、上記水素添加ダイマー酸は、不飽和脂肪酸を粘度触媒を用いて低重合体から分離及び水素添加し、トリマー酸やモノマー酸等の副生成物を除去した後に得られる。このとき水素添加ダイマー酸の純度は99%以上であることが望ましい。具体的には、ユニケマ社製のPRIPOL1008（炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／直鎖脂肪族タイプ＝9／54／37（モル%）のダイマー酸）やPRIPOL1009（炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／直鎖脂肪族タイプ＝13／64／23（モル%）のダイマー酸）、及びエステル形成性誘導体として、ユニケマ社製のPRIPLAST3008（PRIPOL1008のジメチルエステル）などを好適例として挙げられる。また、ヘンケル社製のEPOL1010なども挙げられる。なお、これら水素ダイマー酸やそのエステル形成性誘導体は、それぞれ単独で使用する

ことも可能であるが、併用することもできる。
【0024】上記水素添加ダイマー酸の共重組成は、上記酸成分に、低温でのしなやかさの面から3モル%以上、加工性の面から30モル%以下の割合で含まれることが好ましい。この範囲外であるとチューブ成形後に十分なしなやかさが得られないことや、十分な“腰”が得られないことがある。なお、上記水素添加ダイマー酸の共重組成が含まれる割合は8～20モル%がより好ましく、更に8～15モル%が特に好ましい。

【0025】なお、上記酸成分の他の例としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、セバシン酸及びアジピン酸等の芳香族若しくは脂肪族等が挙げられ、これらは適宜併用する

こともできる。

【0026】上述のように、上記PBT共重合体がブロック型、ランダム型のいずれであっても、透過遮断層材料と被覆層材料との熔融温度が近い場合、同一クロスヘッドを用いて樹脂製チューブを押し出し成形することが容易である。また、透過遮断層と被覆層との間に混和性を有するため、層間に高い接着性を得ることができる。

【0027】なお、上述した透過遮断層及び被覆層の構成材料は、特別なものである必要はなく市場で容易に入手できるものを使用できる。また、適宜要求に応じて、耐熱性や耐加水分解性を付与したり、フィラーなどを混入して導電性を付与したり、無機材料等を混入して強化することなどができる。

【0028】また、各層の層厚比率は特に限定されず、所望の厚さ比率で適宜樹脂製チューブを製造可能である。特に、押し出し成形で製造するときの安定性からは、上記各層の層厚が、全層厚（樹脂製チューブの厚さ）に対して10以上であることが好ましく、且つ透過遮断層の保護としての面から、及び適度な柔軟性維持の面から、被覆層の層厚割合は全層厚に対して、40～90%の割合であることが好ましい。例えば、肉厚1mmの中空チューブで図2のような3層構成のチューブでは、内層側から0.1mm、0.3mm、0.6mmのような層構成をとることができる。なお、樹脂製チューブの外径は、流通媒体の種類により異なるが、代表的には3～20mm程度である。

【0029】更に、本発明の樹脂製チューブは、透過遮断層及び被覆層を積層して成る構造であり、高い混和性を有する材料を組合せて構成したため、チューブ成形時に接着剤を必要としないばかりでなく、極めて容易に再利用することができる。例えば、製造工程中に出る端材や不要となった燃料チューブは、各層を分離することなく同時に粉碎し再熔融して、所望の樹脂部品に再利用することが可能である。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】〔性能評価方法〕以下の実施例1～14と比較例1及び2との層構成にて、積層チューブ（比較例2のみ単層）形状への成形を行い、成形物から1インチ幅の試験片を採取し、JIS-K6301の180°剥離試験を行った。また、チューブと同一構成の材料を平板状に押し出し、その押し出し物を用いて耐透過性能試験を行った。ここで、耐透過性能については、φ70mmの円盤状に打ち抜いた試料を、ガソリン若しくは含アルコール燃料の60℃雰囲気下での規定時間後の透過量を測定した。これらの結果を表1及び2に示す。なお、ガソリンは市販のレギュラーガソリンを用い、含アルコール燃料はこのレギュラーガソリン90体積部とエタノール

10体積部を混合したものをを用いた。表1中の◎、○、△及び×は、比較例1の結果を○としたときの相対評価であり、◎はこれよりも優れていたもの、○は同等のもの、△は若干劣るもの、×は著しく劣るものを示す。

【0032】（実施例1）内層にPBT樹脂（カネボウ合繊株式会社製；PBT719）、外層にPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュボン株式会社製；ハイトレル5577）を体積比率3：7で押し出し、本例の樹脂製チューブ（押し出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。

【0033】（実施例2）外層のPBT共重合体をPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東洋紡株式会社製；ベルブレンS-6001）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0034】（実施例3）内層のPBT樹脂をPBN（帝人株式会社製；TQB-0T）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0035】（実施例4）内層のPBTをPET（高安株式会社製；固有粘度0.75品）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0036】（実施例5）内層のPBTをPEN（帝人株式会社製）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0037】（実施例6）内層のPBTを、PBTと液晶ポリエステル（ポリプラスチック株式会社製；ベクトラE130i）との混合物（重量比率60：40）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0038】（実施例7）内層のPBTを、PBTとPBNとの混合物（重量比率50：50）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0039】（実施例8）PBTを中間層とし、この内周に内層としてPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュボン株式会社製；ハイトレル5577）を積層し、内層：中間層：外層を体積比率1：3：6にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0040】（実施例9）PBTとPBNとの混合物（重量比率50：50）を中間層とし、この中間層の内周に内層としてPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュボン株式会社製；ハイトレル5577）を積層し、内層：中間層：外層を体積比率1：3：6にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平

板を得た。なお、剥離強度は中間層と外層の界面で行った結果である。

【0041】（実施例10）内層をPBN（帝人株式会社製：TQB-OT）とし、このPBNの外周に中間層としてPBT（カネボウ合繊株式会社：PBT719）を積層し、更にこのPBTの外周に外層としてPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製：ハイトレル5577）を積層し、内層：中間層：外層を体積比率1：3：6にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。なお、剥離強度は中間層と外層の界面で行った結果である。

【0042】（実施例11）内層のPBT内周に最内層としてPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製：ハイトレル2751）を、また該PBT外周に中間層としてPBN（帝人株式会社製：TQB-OT）を、更に該PBN外周に外層としてPBT（カネボウ合繊株式会社製：PBT719）を、更に該PBT外周に最外層としてPBT共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製：ハイトレル5577）を積層し、最内層：内層：中間層：外層：最外層を体積比率1：1：1：1：6にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。なお、剥離強度は中間層と外層の界面及び外層と最外層の界面のそれぞれで行った結果である。

【0043】（実施例12）外層のPBT共重合体を下記の方法で作成したランダム型PBT共重合体にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0044】〔ランダム型PBT共重合体の作製方法〕テレフタル酸ジメチル、水素添加ダイマー酸（ユニケマ社製：PRIPLAST3008）、1，4-ブタンジ

オールにエステル交換及び重合触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネートをエステル交換槽に仕込み、210℃に加熱して生成するメタノールを系外に溜去し、エステル交換を行った。メタノール溜去がほぼ完了してから反応生成物を重合槽に移し、1時間かけて温度250℃、圧力0.5mmHg迄もっていき、その後重縮合を行った。その際の各々の組成と得られた熱可塑性共重合ポリエステル樹脂のサンプル名称及び相対粘度 η_{rel} を表2に示す。

10 【0045】（実施例13）外層のPBT共重合体を、PBTと実施例12記載のランダム型PBT共重合体との混合物（重量混合比率=80/20）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0046】（実施例14）外層のPBT共重合体を、PBTと実施例12記載のランダム型PBT共重合体との混合物（重量混合比率=60/40）にした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

20 【0047】（比較例1）内層にエチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、中間層にETFEとポリアミド12（PA12）の混合物、外層にPA12を用い、内層：中間層：外層の体積比率=1.5：1.5：7で押出し、本例の樹脂製チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び、平板（1mm厚さ）を得た。なお、剥離強度は内層と中間層の界面での測定結果である。

30 【0048】（比較例2）ポリアミド11（PA11）のみにより本例の樹脂製チューブ、即ち単層チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。

【0049】

【表1】

実施例	材料				押出し比率			耐透過性能		はく離強度 N/m
	内層	中間層	外層	層外層	内層	中間層	外層	含アルミナ	含シリカ	
比較例1	ETFE	PA12+ETFE	PA12	-	-	0.15	0.15	0.7	-	2700
比較例2	-	-	-	-	-	1.0	-	-	x	-
実施例1	-	-	ポリエステル・エーテル ブロック共重合体 (PBT-PTMG)	-	-	0.3	-	0.7	-	割離せず
実施例2	-	-	ポリエステル・エーテル ブロック共重合体 (PBT-PCL)	-	-	0.3	-	0.7	-	割離せず
実施例3	-	-	ポリエステル・エーテル ブロック共重合体 (PBT-PTMG)	-	-	0.3	-	0.7	-	4200
実施例4	-	-	PBN	-	-	0.3	-	0.7	-	割離せず
実施例5	-	-	PEN	-	-	0.3	-	0.7	-	割離せず
実施例6	-	-	PBT+LCP	-	-	0.3	-	0.7	-	割離せず
実施例7	-	-	PBT+PBN	-	-	0.3	-	0.7	-	割離せず
実施例8	-	-	ポリエステル・エーテル ブロック共重合体 (PBT-PTMG)	-	-	0.1	0.3	0.6	-	割離せず
実施例9	-	-	PBT+PBN	-	-	0.1	0.3	0.6	-	割離せず
実施例10	-	-	PBT	-	-	0.1	0.3	0.6	-	割離せず
実施例11	ポリエステル・エーテル ブロック共重合体 (PBT-PTMG)	PBT	PBN	ポリエステル・エーテル ブロック共重合体 (PBT-PTMG)	-	0.1	0.1	0.1	0.6	割離せず
実施例12	-	-	-	ランダム共重合体A ランダム共重合体B ランダム共重合体C PBT+ランダム共重合体 A=80/20 B=80/20 C=80/20	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例13	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例14	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例15	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例16	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例17	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例18	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例19	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例20	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例21	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例22	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例23	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例24	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例25	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例26	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例27	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例28	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例29	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例30	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例31	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例32	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例33	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例34	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例35	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例36	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例37	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例38	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例39	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例40	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例41	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例42	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例43	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例44	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例45	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例46	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例47	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例48	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例49	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例50	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例51	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例52	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例53	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例54	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例55	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例56	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例57	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例58	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例59	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例60	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例61	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例62	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例63	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例64	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例65	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例66	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例67	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例68	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例69	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例70	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例71	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例72	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例73	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例74	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例75	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例76	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例77	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例78	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例79	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例80	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例81	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例82	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例83	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例84	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例85	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例86	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例87	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例88	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例89	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例90	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例91	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例92	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例93	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例94	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例95	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例96	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例97	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例98	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例99	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず
実施例100	-	-	-	PBT	-	-	0.3	-	0.7	割離せず

【表2】

ランダム共重合体種	重合組成(モル)				相対粘度(η_{rel})
	テレフタル酸ジメチル	水素添加ダイマー酸	1,4-ブタンジオール	テトラ-n-ブチルチタネート	
A	80	20	140	0.03	1.8
B	90	10	140	0.03	2.2
C	96	4	140	0.03	2.4

【0051】表1に示した結果から明らかなように、実施例1～14のものは、いずれも比較例1及び2に対して優れた特性が測定された。特に、剥離強度については、実施例3以外はいずれも剥離強度測定では剥離せず、また実施例3についても比較例1に比べて高い特性を示し、実施例で得られた樹脂製チューブに係る材料が特別な接着工程を必要とせず優れた接着性を有することが理解できる。

【0052】以上、本発明を実施例により詳細に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨内であれば種々の変形が可能である。例えば、本発明に使用される各層の材料樹脂には、例えば酸化防止剤や熱安定剤（例えば、ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、チオエーテル及びホスファイト類、又はこれらの任意の混合物やこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（例えば、レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール及びベンゾフェノン等）、滑剤や離型剤（例えば、シリコン樹脂、モンタン酸及びこれらの塩、ステアリン酸及びこれらの塩、ステアリルアルコール、ステアリルアミド等）、染料（例えば、ニトロシン等）や顔料（例えば、硫化カドミウムやフタロシアニン等）を含む着色剤、添加剤添着液（例えば、シリコンオイル等）、及び結晶核剤（例えば、タルクやカオリン等）などを単独又は適宜組合せて添加することができる。また、樹脂製チューブの断面形状は、代表的には円形又は楕円形であるが、これら以外の断面形状であってもよ *

*い。更に、各層の材料を用いた積層体をチューブ以外の形状、例えば雨どいのような形状や、シート状で使用しても、耐透過性等が得られることは言うまでもない。更にまた、樹脂製チューブは、押出し成形により容易に製造できるブロー成形、コルゲート形状の付与（蛇腹化）等も適用できる。

【0053】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、所定のポリエステルを用いた積層構造とすることとしたため、通常のカソリンの他に含アルコール燃料に対しても低い透過性を有し、バリア層（透過遮断層）と保護層（透過遮断層を被覆する層）との接着性が十分高く、端材等の再利用が容易で安価な材料構成である樹脂製チューブを提供することができる。

【0054】

【図面の簡単な説明】

【図1】樹脂製チューブの一例（二層構造）を示す概略図である。

【図2】樹脂製チューブの一例（三層構造）を示す概略図である。

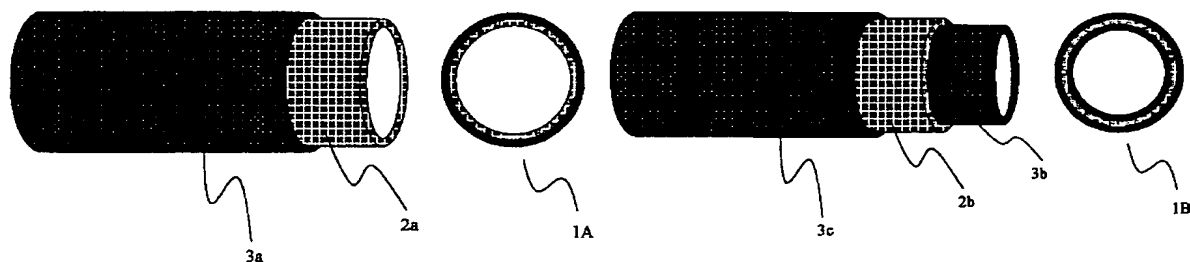
【図3】樹脂製チューブの一例（三層構造）を示す概略図である。

【符号の説明】

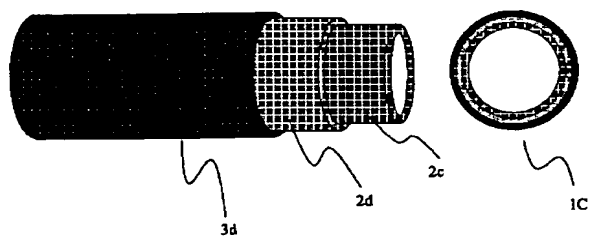
1A、1B、1C 樹脂製チューブ
2a、2b、2c、2d 透過遮断層
3a、3b、3c、3d 被覆層

【図1】

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 榎本 哲也
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34 CA53 CB03
CB04 DA26 DB08 EA04 EA06
4F100 AK41A AK42A AK42B AK42J
AK54B AK54J AL01B AL02B
AL03B AL05B BA02 BA03
BA16 DA11 EH20 GB32 JB02
JD05 JK06 JL03 JL14
4J002 CF07W CF07X CF08X CF08Y
CF10W CF19W GN00
4J029 AA03 AB07 AC03 AE01 BA05
BF25 CB06A CD05 EG09
HB01 HB02 JE182 KB02

